

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭57-20352

⑤ Int. Cl.³
 B 32 B 17/10
 27/30
 C 03 C 27/10

識別記号

庁内整理番号
 6122-4F
 8117-4F
 7344-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月2日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ポリビニルブチラール積層構造物

① 特 願 昭56-80242

② 出 願 昭56(1981)5月28日

優先権主張 ③ 1980年5月30日 ④ 米国(US)
 Claiming Priority ⑤ 154853

⑦ 発 明 者 グリフィス・ボウエン
 アメリカ合衆国デラウェア州19
 808ウilmington・デンベ
 コート5

⑦ 発 明 者 ベーター・アラン・フオウエル
 アメリカ合衆国ペンシルベニア
 州19317チャズフォード・ベ
 ンター・クロッシング202
 ⑦ 出 願 人 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
 イー・アイ・デュポン・デ・ニ
 モアス・アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国デラウェア州ウ
 イルミントン・マーゲットスト
 リート1007

⑧ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

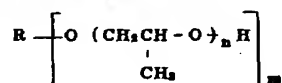
1 [発 明 の 名 称]

ポリビニルブチラール積層構造物

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 少なくとも一層のガラス材料およびビニル
 アルコールとして計算して約15乃至30重量%
 のヒドロキシル含有率およびこれと両立し得る混
 和物として樹脂100重量部あたり約10乃至

70重量部の下記一般式



式中、Rは1乃至14個の炭素原子から成る
 線型もしくは分枝状の脂肪族、脂環式、芳香
 脂肪族、芳香族、アルコキシアルキルまたは
 複素環式基であり、nは1乃至30の整数で
 あつて約1乃至20の平均値を有し、そして
 mは1乃至3の整数である、

で表わされる少なくとも1種のプロピレンオキシ
 ドオリゴマーを有する可塑化させたポリビニル
 ブチラールのシートから成る積層構造物。

2. ガラス材料がガラスであることから成る特
 許請求の範囲第1項記載の積層構造物。

3. ガラス材料がポリカーボネートシート材で
 あることから成る特許請求の範囲第1項記載の積
 層構造物。

4. ガラス材料がポリメチルメタクリレートシ
 ート材であることから成る特許請求の範囲第1項
 記載の積層構造物。

5. 可塑化させたポリビニルブチラールの中間
 層を有する2枚のガラスから成る、特許請求の範
 囲第2項記載の積層構造物。

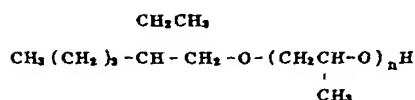
3 [発 明 の 詳 細 な 説 明]

ポリビニルブチラールは、一層またはそれ以上
 のガラスと組み合わせて、粉砕に対して抵抗力のあ

る複合物を提供するのに広く使用される。ポリビニルブチラールは、典型的には、それにくっ取扱いおよび性能の要求を満足する機械的性質の釣合を提供する可塑性剤を含有する。多くの異なつた可塑性剤がポリビニルブチラールと組み合わせて使用することを以前から提案されてきた一方、顕著な性能特性、低コストおよび広い範囲のガラス材料への適合性を併合する可塑性剤の発見に向けて継続的な努力が続けられてきた。

本発明は、可塑性化したポリビニルブチラールに基づく積層複合物を提供する。

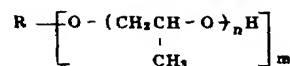
特定のには、本発明は、少なくとも一層のガラス材料 (glazing material) およびビニルアルコールとして計算して約 15 乃至 30 重量% のヒドロキシル含有率およびこれとの両立し得る混和物として樹脂 100 重量部あたり約 10 乃至 70 重量部の下記一般式



を有する。

これらの組成物は、最初に 2-エチルヘキサノールのカリウム塩を生成させることによつて製造し得る。塩は、アルコールをカリウム金属およびテトラヒドロフランの如き適当な溶媒と窒素の如き不活性な雰囲気中で化合させることによつて製造し得る。反応は、高められた温度、好ましくは溶媒の煮沸温度で行なう必要がある。カリウム金属を最初に溶媒に激しく撹拌しながら加える。金属が溶けてよく分散された時に、アルコールを追加量の溶媒と一緒に加える。生成する混合物を次にカリウム全部が反応するまで煮沸下で加熱し、そして次に室温まで冷却する。溶媒を次に減圧下で除去して、湿みのカリウム塩をワックス状の固

特開昭 57-20352(2)



式中、R は 1 乃至 14 個の炭素原子から成る線型もしくは分枝状の脂肪族もしくは脂環式、芳香脂肪族、芳香族、アルコキシアルキルまたは複素環式基であり、n は 1 乃至 30 の整数であり、そして約 1 乃至 20 の平均値を有し、そして m は 1 乃至 5 の整数である。

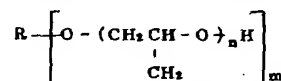
で表わされる少なくとも 1 種のプロピレンオキシドオリゴマーの樹脂を有する可塑性化したポリビニルブチラールのシートから成る積層構造物を提供する。

本発明は、ポリビニルブチラール積層物中で 2-エチルヘキサノールのプロピレンオキシドオリゴマーが殊に好適であるとの発見に基づいている。この組成物は次の一般式

体の形で残すことができる。

2-エチルヘキサノールのカリウム塩は、50 乃至 100 °C の程やかに高められた温度でプロピレンオキシドと直接反応させて、オリゴマーを生成することができる。生成物は、希塩酸、飽和重炭酸ナトリウム溶液および塩水で洗浄することによつて精製し得る。最終生成物は室温で無色乃至淡黄色の液体である。

本発明は、また、広い種類の公知のプロピレンオキシドオリゴマーがガラス材料の積層物を作るのに使用されるポリビニルブチラール用の可塑性剤として無類に好適であるとの発見にも基づいている。これらのオリゴマーは下記式



式中、R は 1 乃至 14 個の炭素原子から成る線型もしくは分枝状の脂肪族、脂環式、芳香

脂肪族、芳香族、アルコキシアルキルまたは複素環式基であり、 n は1乃至30の整数であつて1乃至20の平均であり、そして m は1乃至3の整数である、
で表わすことができる。

本分野に熟達せる人々には認識される如く、上記の式の特定のなプロピレンオキシドオリゴマーの構造には数多くの変形が観測されよう。「 n 」で表わされたプロピレンオキシドから誘導される単位の数も一つのオリゴマーの中で1つの分子から他の分子で変化することもでき、そして単一の分子の中でさえも「 m 」が2または3である時は変化し得る。その他、少量のプロピレンオキシド単位、例えば約15%までは、化合物の基本的な特性を変えることなくエチレンオキシド単位で置き換えることができる。更に、プロピレンオキシド単位中の小さな数のメチル基は、式中に示す位

置と逆の分子位置に存在することもできる。

プロピレンオキシドオリゴマーの平均分子量は一般に約300乃至2500である。300以下の平均分子量を有するオリゴマーは過度の揮発性を示す。2500を超す分子量では一般に相反性を生ずる。

オリゴマー中で使用される特定のR基は広く変えることができる。モノオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なR基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、sec-カプリル、シクロヘキシル、テトラヒドロフルフリル、ベンジル、デシル、ドデシル、トリデシル、フェニル、およびこれらの基のアルコキシ並びにエステル置換誘導体がある。ジオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なR基には、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラ

メチレングリコール、ヘキシレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールから誘導されたものがある。トリオール類に基づくオリゴマーに殊に有用である代表的なR基には、グリセリン、トリメチロールメタンおよびトリメチロールプロパンから誘導されたものがある。

プロピレンオキシドオリゴマーは、ポリビニルブチラールの中へ、可塑剤として、他の可塑剤にも使用し得るような典型的な技術を用いて混合する。ポリビニルブチラールおよび可塑剤は、両立し得る混和物を生ずる量だけ存在する。ポリビニルブチラールに加えることのできる可塑剤の量は、ポリビニルブチラールの残留ヒドロキシル含有率並びに特定の使用されるオリゴマーに従つて変化する。一般に、約10pphより小の可塑剤では実質的な可塑化効果は何も提供されないし、一方、70pphを超える濃度では、満足できない構造的

形態が生ずる。この範囲内では、可塑剤の最高濃度は、特定の化合物がポリビニルブチラールと両立できなくなる濃度によつて決定される。

本分野に熟達せる人々には認識される如く、可塑剤の相反性は、殊により高い分子量の可塑剤を使用した時にポリビニルブチラールシート材中にくもりを起し得、そしてフィルムの粘着性を減少させる。相反性は、仕上げられたフィルムの表面からの可塑剤のしみ出しによつてもまた示される。しかし、一般に、重量%で表わした可塑剤の最高両立濃度は次の指針に従つて決定し得る。これらの指針は、狭い分子量分布を有するオリゴマーに、即ち重量平均分子量の数平均分子量に対する比が約1.2より小であるオリゴマーに適用される。より広い分子量分布を有するオリゴマーの最高両立濃度は、本分野に熟達せる人々には容易に決定することができる。

可塑剤が、トリオールに基づく、即ち $m=3$ の時の本発明に従つて、使用され、そして R がトリメチロールプロパンから誘導される時は、室温および 90 度より小の相対湿度における最高濃度は、 ϕ で表わして、次の方程式で決定することができる。ポリビニルブチラールのヒドロキシル含有率が 22 以下の時は、最高濃度は

$$375 - 10X - \left(\frac{Y}{18}\right)^{1.1}$$

である。

ポリビニルブチラールのヒドロキシル含有率が 22 以上である時は、最高濃度は

$$243 - 4X - \left(\frac{Y}{18}\right)^{1.1}$$

方程式中、X は、その中に可塑剤が混合されるポリビニルブチラールの、ビニルアルコールとして計算したヒドロキシル含有率の重量 ϕ であり、そして Y はオリゴマーの平均分子量である、

一般に、上の式で示された濃度は、5 pph 以内の可塑剤の最高両立濃度を表わす。

本発明のプロピレンオキシドオリゴマーは、ポリビニルブチラールの顕著な可塑化を提供する。本発明の組成物はポリビニルブチラールと広い範囲のヒドロキシル含有率に亘つて両立し、そして優秀な寸法安定性、引張強度およびステイフネスを有するシート材を提供することが見出された。更に、本発明の可塑剤は、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート(3GH)並びにテトラエチレングリコールジ- α -ヘプタノエート(4G7)を含む、ポリビニルブチラールに使用される他の可塑剤とも両立し得る。

可塑化されたポリビニルブチラールシート材は、一層またはそれ以上のガラス材料に、本分野で一般に使用された例えば米国特許第 2,293,656 号、同 3,838,091 号および同 4,107,366

である。

可塑剤がジオールに基づく時、即ち m が 2 であつて、そして R がプロピレングリコールから誘導される時は、最高両立濃度は次の式

$$420 - 10 - \left(\frac{Y}{12}\right)^{1.1}$$

式中、X および Y は上記と同じ意味を有する、で決定することができる。

モノアルコール類に基づく、即ち m が 1 である時のプロピレンオキシドオリゴマーの最高両立可塑剤濃度は、オリゴマーの R 基中の炭素原子の数および配置とともに変化する。最高両立可塑剤濃度を計算するための代表的な式は次の如くである：

R	最高両立濃度
メチル	$485 - 10X - \left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$
ブチル	$440 - 10X - \left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$
エチルヘキシル	$430 - 10X - \left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$
トリデシル	$420 - 10X - \left(\frac{Y}{6}\right)^{1.1}$

号に例示された手順に従つて、積層することができる。本発明の殊に驚くべき利点は、生成する可塑化済ポリビニルブチラールシート材がガラスとばかりではなくポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートシート材とも同様に使用し得る点である。このことは、プラスチック材料と望ましくない相互作用を起しがちであつた、本分野で前に使用された多くのポリビニルブチラール可塑剤と、際立つた対照にある。

本発明を更に次の特定の实施例で例示するが、その中で、 ϕ および ϕ は他に指示がなければ重量基準である。实施例中で、各プロピレンオキシドオリゴマー分子の中の n は 1 乃至 30 であり平均約 1 乃至 20 である。

これらの实施例の中で、次の試験および手順を使用した：

PVB 残留ヒドロキシル (VA としての重量 ϕ)

: ASTM D 1396。

引張強度: 試料を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ および $50 \pm 5\%$ RH のかわりに $20.6 \pm .6^\circ\text{C}$ および $23.5 \pm 2\%$ RH でコンディショニングしそして操作する ASTM D 1708。

5% 正割率 (5% Secant Modulus): 試料を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ および $50 \pm 5\%$ RH のかわりに $20.6 \pm .6^\circ\text{C}$ および $23.5 \pm 2\%$ RH でコンディショニングしそして操作する ASTM D 882。

こぶしによる破壊 (Pummel Break): SAE J 1208

平均破壊高さ: 米国特許第 3,718,516 号記載の如き Z 2.61 の一つの水準の試験のかわりに平均破壊高さを決定するための権衡法を使用する ANSI Z 2.61。

線安定性: ANSI Z 2.61

クリープ (伸び): 名目厚さ 0.03 インチ

全てのカリウムが反応してしまうまで還流温度に保つた。この混合物を次に室温まで冷やし、そして溶媒を減圧下で除いて、2-エチルヘキサノールのカリウム塩と同定されるワックス状の固体を残した。

固体のカリウム塩をプロピレンオキシド (58 g, 70 ml, 1.0 モル) の中に溶かし、そしてこの溶液を窒素雰囲気でステンレススチールライニング圧力容器の中へ移した。反応管を閉じ、 70°C に 1 時間加熱し続いて 90°C に 6 時間加熱した。容器の内容物をエーテル 250 ml に吸収させ、そしてエーテル溶液を希塩酸 2 乃至 100 ml 分、飽和重炭酸ナトリウム 2 乃至 100 ml 分、および塩水 2 乃至 100 ml 分で連続して洗浄した。エーテル層を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。混合物をろ過しそして溶媒を減圧下で除去して淡黄色の液体 69.9 g (92%) を生成した。実測の平均分

特開昭 57-20352 (5)

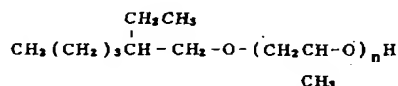
(0.76 mm) の試験シート材試料を $68 \pm 2^\circ\text{F}$

($20.0 \pm 1.1^\circ\text{C}$) で 4 時間コンディショニングする。試料を次に 0.75×4 インチ (1.9×10.2 cm) に型で切断し、印をつけそして $65 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の試験用オープンの中へ 1 時間止める。10 psi (69 kPa) の負荷を各試片にかけそして伸びを 30 分に測定する。結果は、試験後のゲージ長さを初めのゲージ長さで割つてそして 100 をかけることによつて計算する。

実施例 1

カリウム金属 (55.8 g, 0.143 モル) を窒素雰囲気中で乾燥テトラヒドロフラン 100 ml の中に置いた。この混合物を激しく攪拌しながら還流温度まで加熱した。カリウムが溶けてよく分散された時に、乾燥テトラヒドロフラン 50 ml 中の 2-エチルヘキサノール (18.5 g, 22.3 ml, 0.143 モル) をゆつくり加えた。この混合物を、

子量 (ヒドロキシル値) = 400。生成物は、下記式



式中、n は平均値約 4.7 を有する、を有する 2-エチルヘキサノールのプロピレンオキシドオリゴマーと同定された。

実施例 2

ポリビニルアルコールとして計算して 22.8 重量% のヒドロキシル含有率を有する薄片状のポリビニルブチラール (PVB) 4.0 g を、ピーカーの中で、その中で R がプロピレングリコールの誘導体である、BASF Wyandotte から Pluracol P-1010 として市販で入手し得る約 1025 の平均分子量のプロピレンオキシドジオール 2.0 g (50 pph) と混合した。数分後、軟化した PVB 薄片を実験室の水圧プレスで、 140°C で 4

分間、3000 psi で仕上げてプレスした。フィルムを小さな片に切断しそしてプレスを数回くり返して良く混合させた。目で見える可塑剤はフィルムの表面に全く残らずに、透明な可塑化済フィルムが生成した。フィルムを密閉した100 ml のジャーの中に放置したが、約25℃の温度および90%以下の相対湿度で10日以上に亘つて浸出は全く観測されなかつた。

比較例 A

実施例2の一般的な手順をくり返したが、但し2.0 gではなくて3.0 gのプロピレンジオールを使用した。この混合物を、固着をさせるためにフルオロカーボンのシートの間で140°でプレスし、そして3000 psi で仕上げた。この過程を3回くり返した。可塑剤のビーズが貯蔵後しみ出したが、これは可塑剤の量が適合性の限界を超えたことを確証する。

ジオール0.75 gと混合した。この場合、貯蔵後も浸出した可塑剤が全く存在しない透明なフィルムが得られた。

比較例 B

ヒドロキシル含有率22.8%のPVB 4.0 gおよびTP 1540 トリオール可塑剤1.6 g (40 ppb)を用いて実施例4の一般手順をくり返した。可塑剤のビーズがしみ出したが、これは可塑剤の量が適合性の限界を超えたことを確証する。

実施例 5

使用した可塑剤が平均分子量約700を有するメチルエーテル末端モノオール45 ppbであつた点以外は実施例2の一般手順をくり返した。優秀な可塑化および適合性が得られた。

実施例 6

ヒドロキシル含有率22.8%のPVBおよび平均分子量約400のブチルエーテル末端モノオール

実施例 5

ヒドロキシル含有率約12.0%のPVB 4.0 gを、平均分子量約1500であつてRがトリメチロールプロパンの誘導体であることから成る、市販でBASF Wyandotte からPluracol TP 1540として入手し得るプロピレンオキシドトリオール1.8 g (45 ppb)と、乾式配合によつて混合した。この混合物をフルオロカーボンシートの間で固着をさせて160°でプレスし、そして3000 psi で仕上げた。シートを裁断しそして3回プレスし直した。貯蔵後もしみ出した可塑剤は見られなかつた。

実施例 4

可塑剤の配合剤を用いて実施例2の手順をくり返した。PVB 4.0 gを、Rがプロピレングリオールの誘導体である分子量約425のプロピレンオキシドジオール0.75 gおよびTP 1540ト

ル(ジェファースンケミカルカンパニーからOL-65として市販で入手し得る)50 ppbを使用して実施例2の一般手順をくり返した。この水準では両立できた。

実施例 7

平均分子量約425の市販で入手し得るプロピレンオキシドジオール(BASF Wyandotte のPluracol P 410)およびポリビニルブチラールを、L/D比20:1を有する83 mmのフインスクリー型Werner and Pfleiderer 吐出押出成型機に加えた。使用したPVBはヒドロキシル含有率約23%を有した。ジオール/PVB比は31/69(約45 ppb)とした。使用した押出条件は、スクリー速度90 rpm、押出成型機の出口における融液物温度200℃、および吐出部位では如何なる湿度でも除去するため20インチHg真空とした。80 ppmのマグネシウムをマ

マグネシウム 2-エチルブチレートとして融成物に固着抑制剤として加えた。ギアポンプを使用して融成物を押出成型機からシート材の型へポンプ移送した(全て 200℃において)。全維持時間は約 14 分であつた。幅 30 インチの 30 乃至 32 ミルのシートを型から 20℃の水槽の中へ押し出し、融成物を固化させた。次にシートを風乾させ、 NaHCO_3 をふりかけそして芯の上へ巻きつけた。

積層物は、このシートから、最初に NaHCO_3 を洗い落とし、22% B.H./72°F で 8 時間コンディショニングし、そして 350 ppm の CaCl_2 を含有する水の中で洗ったガラスに積層させることによつて製造した。積層化の条件は 120 psi の圧力において 135℃で 9 分である。機械的特性は次の如く決定された：

クリーブ	26%
こぶしによる破壊	8
平均破壊高さ (5 lb. ボール)	8 ft./0°F; 19.5 ft./72°F; 10.8 ft./100°F

実施例 9

使用した可塑剤が本発明に対して特定化した一般式の、式中 R がエチルヘキシルであつて m が 1 であつて平均分子量が約 425 であるオリゴマーとした点以外は実施例 7 の一般的な手順をくり返した。オリゴマーの PVB に対する比は 33/6.7 または 49 ppb とした。マグネシウム 2-エチルブチレートのかわりにギ酸カリウムを固着抑制剤として使用した。

実施例 7 記載の如く積層物を製造し試験した。次の機械的特性が決定された。

引張強度	4054 psi
ステイフネス	982 psi

特開昭 57-20352(7)

ステイフネス—5%正割率	460 psi
平均破壊高さ (5 lb. ボール)	3 ft./0°F; 15 ft./72°F; 10 ft./100°F
線のかぶり (USAS 2.26)	14/64"/2週間; 19/64"/4週間

実施例 8

使用した可塑剤が本発明に対して特定化した一般式の、式中 R がブチルであり m が 1 であつて平均分子量が約 400 である市販で入手し得るオリゴマーであつた点以外は実施例 7 の一般的な手順をくり返した。オリゴマーの PVB に対する比は、32/68 或いは 100 あたり 47 部とした。更に、マグネシウム 2-エチルブチレートを 40 ppm だけ加えた。

実施例 7 記載の如く積層物を製造し試験した。次の機械的特性が決定された。

引張強度	3960 psi
ステイフネス—5%正割率	440 psi

こぶしによる破壊	7
平均破壊高さ (5 lb. ボール)	11.8 ft./0°F; 18.2 ft./72°F; 10.5 ft./100°F

実施例 10 乃至 20

次の表に列記する m 単位、R 基、分子量、濃度、および PVB ヒドロキシル含有率を有するオリゴマーを用いて実施例 2 の一般手順をくり返した。

実施例	m	R	M. W.	濃度 (pph)	PVB OH
10	1	t-ブチル	435	45	22.8%
11	1	シクロヘキシル	377	45	22.8%
12	1	エチル	524	43	22.8%
13	1	トリデシル	479	43	22.8%
14	1	ヘキシル	481	50	22.8%
15	3	グリセロールから誘導	730	50	24.8
16	1	エチル	524	60	27.2
17	1	ベンジル	524	50	22.8
18	1	フェニル ca.	500	50	22.8

実施例	m	R	M. W.	濃度 (pph)	PVB OH
19	1	ブトキシエチル ca.	500	50	228
20	1	テトラヒドロフルリル	464	50	228

可塑剤は各場合示した濃度で両立性であり、顕著な可塑化特性を提供した。

実施例 2 1

平均分子量約 425 を有するエチルヘキシル末端モノオールを 100 あたり 48 部使用して実施例 2 の一般手順をくり返す。優秀な可塑化および両立性が得られた。

積層物を約 0.25 乃至 0.30 ミルの厚さを有する可塑化された PVB のシートから製造した。このシート材を 2 枚の Lexan ポリカーボネートの層の間に 140℃ および 500 psi の圧力でプレスすることによって積層させた。積層物は製造時透明であり、環境条件で 5 日後も透明のままであつた。

導体から製造されるトリオール、分子量 1025 を有するプロピレングリコールの誘導体から製造されるジオール、およびブチル R 基および平均分子量 400 を有するモノオールとした。

コーティング後 1 時間で、各片を手で 80° の曲線まで曲げた。そしてシート材の表面に刻み目をつけ、30 分後にこの片を再び曲げた。各場合、ひび割れは全く見られなかつた。

比較例 D、E および F

実施例 2 2 乃至 2 5 のオリゴマーのかわりに実質的にジヘキシルアジベート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、およびテトラエチレングリコールジ- α -ヘプタノエートから成る可塑剤を用いて、これらの実施例の一般手順をくり返した。各場合、この可塑剤組成物でのコーティングは、ひどいくもり、ひび割れおよび破裂が生じた。

た。

比較例 C

中間層に使用した可塑剤が 100 あたり 43 部のテトラエチレングリコールジ(2-エチルブチラート)であつた点以外は実施例 2 1 の一般手順をくり返した。積層物の製造時にはつきりしたくもりが見られた。

実施例 2 2 乃至 2 5

本発明のプロピレングリコールオリゴマーを引き伸ばしたポリカーボネートシート材と接触させて、ひび割れに及ぼす影響を試験した。これらの実施例では、1/8" の厚さを有する Lexan ポリカーボネートシート材の 1"×4" の片を数滴のオリゴマーでコーティングした。実施例 2 2 乃至 2 5 で使用されるオリゴマーは、それぞれ、平均分子量 425 を有するエチルヘキシルモノオール、分子量 400 を有するトリメチロールプロパンの誘